

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-190859

(43)Date of publication of application : 26.07.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/032

C08F 12/22

G03F 7/004

(21)Application number : 01-011262 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

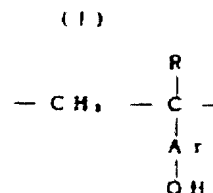
(22)Date of filing : 20.01.1989 (72)Inventor : WAKATA YUICHI  
MAEDA MINORU  
IWASAKI MASAYUKI

## (54) LIQUID PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the resin compsn. which can be photosest and thermoset, provides high sensitivity, excellent electrical characteristics, mechanical characteristics, and chemical resistance and can be developed by an alkaline aq. soln. by incorporating a specific modified polystyrene resin, polymerizable compd., epoxy compd., photopolymn. initiator or photopolymn. initiator system, thermosetting catalyst, and org. solvent into the compsn.

**CONSTITUTION:** This compsn. contains the modified polystyrene resin obtd. by successively bringing the high-molecular polymer having the repeating unit expressed by the formula I, the compd. having epoxy group and ethylenic unsatd. double bonds in the molecule and satd. or unsatd. polybasic acid anhydride into reaction, the polymerizable compd. having at least one ethylenic unsatd. double bonds, the epoxy compd. having at least one epoxy group, the photopolymn. initiator or the photopolymn. initiator system, the thermosetting catalyst which brings the epoxy group into thermal reaction, and the org. solvent. In the formula 1, R denotes hydrogen or methyl group; Ar denotes phenylene or substd. phenylene. The resin compsn. which can be photosest and thermoset, provides the high sensitivity and the excellent electrical characteristics, mechanical characteristics and chemical resistance, and can be developed with the alkaline developing soln. is obtd. in this way.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-190859

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 F 7/032  
C 08 F 12/22  
G 03 F 7/004

識別記号

M J Y  
5 3 1

庁内整理番号

7124-2H  
7445-4J  
7124-2H

④ 公開 平成2年(1990)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 液状感光性樹脂組成物

⑰ 特 願 平1-11262

⑱ 出 願 平1(1989)1月20日

⑲ 発 明 者 若 田 裕 一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑲ 発 明 者 前 田 稔 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑲ 発 明 者 岩 崎 政 幸 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

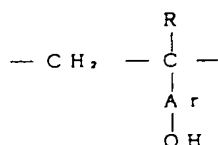
明 細 書

1. 発明の名称 液状感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 下記一般式(I)の繰り返し単位を有する  
高分子重合体、同一分子中にエポキシ基  
とエチレン性不飽和二重結合を有する化合  
物、および飽和あるいは不飽和多塩基酸無  
水物を順次反応して得られる変性ポリステ  
レン樹脂

一般式(I)



(式中、Rは水素、またはメチル基、Ar  
はフェニレン、または置換フェニレンを意  
味する。)

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重  
結合を有する重合性化合物

(C) 少なくとも1個のエポキシ基を有するエ

ポキシ化合物

(D) 光重合開始剤または光重合開始剤系

(E) エポキシ基を熱反応させる熱硬化性触媒

(F) 有機溶剤

を含有する液状感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液状感光性樹脂組成物に関し、さら  
に詳しくは、印刷配線板製造用のソルダーレジ  
スト等の永久保護マスクの形成に使用可能な、紫外  
線露光に対して高感度で、しかも硬化後の塗膜の  
電気特性や耐薬品性にも優れた、光硬化および熱  
硬化がともに可能な液状感光性樹脂組成物に關す  
る。

(従来の技術)

従来、印刷配線板業界において、ソルダーレジ  
スト、化学めっき用レジスト等の永久保護マスク  
に使用されている樹脂組成物はエポキシ樹脂、メ  
ラミン樹脂等の熱硬化性樹脂を主成分としたもの  
であり、パターン形成には、スクリーン印刷法が

多く用いられてきた。ソルダーレジストの主な目的はハンダ付け時のハンダ付け領域を限定し、ハンダブリッジ等を防ぐこと、導体の腐食を防止すること、さらに長期にわたって導体間の電気絶縁性を保持することにある。

しかしながら、近年、超LSI等の高密度実装に伴って、導体間隔の縮小化が要求され、また導体間の電気絶縁性の要求も厳しく、ソルダーレジスト等も寸法精度の優れたものが要求されるようになってきているが、スクリーン印刷法は本質的に低解像度であり、カスレ、ピンホール（高粘度インキの場合）あるいはブリード、にじみ、だれ（低粘度の場合）といった現象が発生し、印刷配線板の高密度化に対応できなくなっている。

そこで、写真法（像露光に続く現像により画像を形成）でパターンを形成でき、高感度、高解像度でかつ、基板との密着性に優れ、しかも硬化後の塗膜の電気特性や機械的特性にも優れた感光性樹脂組成物が、現在注目されている。

また、近年、作業環境、大気および水質汚濁等

の問題から、アルカリ性水溶液または水で現像できる感光性樹脂組成物が望まれている。

写真法により、パターン形成される印刷配線板用の永久保護マスクとして、ドライフィルム型あるいは液状の現像可能な感光性樹脂組成物が開発されている。

ドライフィルム型の感光性樹脂組成物として、例えば、特開昭57-55914号公報等にウレタンジ（メタ）アクリレート、線状高分子化合物、および光増感剤からなる感光性樹脂組成物が、また、特開昭62-247353号公報に特定のノボラックエポキシ樹脂の（メタ）アクリル変性樹脂と光増感剤からなる感光性樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、一般的に、ドライフィルム型の感光性樹脂組成物の場合、加熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、それらの問題を解決する為に、特開昭52-52703号公報等に開示されたように、減圧下で加熱圧着等の特殊な工程を必要とし、さらには、この様

な工程を用いても、完全な耐熱性や密着性は保証されない。

一方、液状の現像可能な感光性樹脂組成物は、使用直前に印刷配線板に液状のまま直接塗布されるため工程数が少なく、また液状であるため、凹凸の激しい印刷配線板に対しても優れた画像を形成でき、例えば、導体間隔の狭い印刷配線板のための永久保護マスク用感光性樹脂組成物として好適である。

しかしながら、この液状感光性樹脂組成物も、印刷配線板上に塗布した後、直接パターンマスクを塗膜面に密着させて露光するとパターンマスクが汚れるという欠点を有する。

このパターンマスクの汚れを解決する方法として、特開昭57-164595号公報等に開示されているように、印刷配線板に液状感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥して造膜する通常の方法とは異なり、乾燥せず液状のままパターンマスクを間隔を開けて配置し、露光硬化させ、未硬化の液状感光性樹脂組成物を除去するという特殊な方

法がある。しかし、乾燥造膜しないため、被覆された液状感光性組成物表面とパターンマスクとの間隔を開ける必要がありその分だけ解像度が悪くなり、また特殊な装置を装備するため高価になるなど難点がある。

また、特開昭58-24144、59-2049号公報等には、活性光線を透過する透明な可撓性支持体またはパターンマスク上に液状感光性樹脂組成物を均一な厚さに塗布し、直ちに、可撓性支持体またはパターンマスクを移動し液状感光性樹脂組成物の塗布面を印刷配線板に向け一定圧で押圧することにより、印刷配線板上に液状感光性樹脂組成物を一定厚に積層し、次いで、露光し、可撓性支持体またはパターンマスクを剝離し現像することによるソルダーレジストの製造方法が開示されている。この方法では、透明な可撓性支持体またはパターンマスクに液状感光性樹脂組成物を均一な厚さに塗布した後、印刷配線板に向けて一定圧で押圧するときに、印刷配線板に凹凸があるため気泡の巻き込みを生じ、画像中に気泡が少

ならず生じ、耐熱性や密着性に不安があり、さらに、特定の装置を必要とし高価になるなどの問題がある。

さらに、特開昭61-102652、62-27736号公報には、印刷配線板上に液状感光性組成物を塗布した後、透明な可撓性支持体またはパターンマスクを一定圧で押圧し、パターンマスクを介して露光し、可撓性支持体またはパターンマスクを剝離した後で現像することによるソルダーレジストの製造方法が開示されている。これらの方法においても可撓性支持体またはパターンマスクを一定圧で押圧し、露光するための特定の装置を必要とし高価になるなどの問題がある。

さらに、上記に示した液状感光性組成物を乾燥させずに、そのままレジストパターンに従って露光する方法において、液状感光性組成物は、多数の反応性モノマーを含む液状プレポリマーを使用するため、耐酸性、耐薬品性等の特性が通常の方法に比べて劣るという問題もある。

液状感光性樹脂を塗布後、加熱乾燥し、パター

ンマスクを密着させて露光し、現像することにより、ソルダーレジストを形成する方法としては、特開昭61-243869等の開示されているような、ノボラック型エポキシ化合物、不飽和モノカルボン酸および多塩基酸無水物を反応して得られる化合物を含む液状レジストインキ組成物、特開昭62-187722等の開示されているような、不飽和基とカルボキシル基を有するビスフェノール型エポキシ樹脂を主成分とする液状樹脂組成物がある。

しかし、これらの液状感光性樹脂組成物も、感度、および硬化後の塗膜の電気特性、耐薬品性等の特性が不十分である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、前記従来の技術的課題を解決し、印刷配線板上に気泡のない均一な厚みの感光性樹脂層を形成することができ、また、感光性樹脂を塗布した印刷配線板を露光前に加熱することにより、感光性樹脂塗膜表面の粘着性をなくして塗膜表面とパターンマスクとを密着して露光する

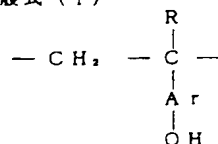
ことができる、光硬化および熱硬化がともに可能で、高感度であり、硬化後の塗膜の電気特性、機械的特性、耐薬品性に優れ、しかもアルカリ性水溶液により現像可能な液状感光性樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

本発明者等は、次の様な液状感光性樹脂組成物を用いることにより、上記の問題点を解決できることを見出し、本出願に到った。

(A) 下記一般式(I)の繰り返し単位を有する高分子重合体、同一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および飽和あるいは不飽和多塩基酸無水物を順次反応して得られる変性ポリスチレン樹脂

一般式(I)



(式中、Rは水素、またはメチル基、Ar

はフェニレン、または置換フェニレンを意味する。)

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物

(C) 少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(D) 光重合開始剤または光重合開始剤系

(E) エポキシ基を熱反応させる熱硬化性触媒

(F) 有機溶剤

を含有する液状感光性樹脂組成物。

本発明の、液状感光性樹脂組成物の各成分について以下に説明する。

(A) の変性ポリスチレン樹脂は、一般式(I)の繰り返し単位を有する高分子重合体、同一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および飽和あるいは不飽和多塩基酸無水物を順次反応させることにより得られる。

一般式(I)の繰り返し単位を有する高分子重合体としては、4-ビニルフェノール、4-イソプロペニルフェノール、2-エチル-4-ビニル

フェノール、2-イソプロピル-4-ビニルフェノール、2, 6-ジイソプロピル-4-ビニルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ビニルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソプロペニルフェノール、ブロム化-4-ビニルフェノール、ブロム化4-イソプロペニルフェノール等の単独重合体、またはこれらと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられる。これらの内、特に好ましい具体例としてはポリ(4-ビニルフェノール)、ポリ(4-イソプロペニルフェノール)、4-イソプロペニルフェノール/アクリロニトリル共重合体、4-ビニルフェノール/メタクリル酸メチル共重合体が挙げられる。

また、同一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、まずエポキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。この様な化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシブチルアクリレート、3, 4-エポキシブチルメタクリレート、4, 5-エポキシペンチルア

クリレート、4, 5-エポキシペンチルメタクリレート、5, 6-エポキシヘキシルアクリレート、5, 6-エポキシヘキシルメタクリレート、6, 7-エポキシヘプチルアクリレート、6, 7-エポキシヘプチルメタクリレート、10, 11-エポキシウンデシルアクリレート、10, 11-エポキシウンデシルメタクリレート、4-グリシジルシクロヘキシルアクリレート、4-グリシジルシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。また、ジグリシジルエーテル化合物と(メタ)アクリル酸との1:1付加反応物も用いることができる。ジグリシジルエーテル化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。また、ジオールのモノグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレートも用いることができる。ジオールとしては、ビスフェノールA、エチレング

リコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール等が挙げられる。また、ジカルボン酸のモノグリシジルエステルモノ(メタ)アクリロキシエチルエステルも用いることができる。ジカルボン酸としては、フタル酸、シクロヘキセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸等が挙げられる。また、1-クロロ-2, 3-エポキシプロピルアクリレート、1-クロロ-2, 3-エポキシプロピルメタクリレート、2-ブromo-3, 4-エポキシブチルアクリレート、2-ブromo-3, 4-エポキシブチルメタクリレート、2-(エポキシエチルオキシ)-エチルアクリレート、2-(エポキシエチルオキシ)-エチルメタクリレート、2-(3, 4-エポキシブチルオキシ)-エチルアクリレート、2-(3, 4-エポキシブチルオキシ)-エチルメタクリレート等も用いることができる。これらの内、特に好ましい具体例としてはグリシジルア

クリレート、グリシジルメタクリレートが挙げられる。

また、飽和あるいは不飽和多塩基酸無水物としては、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水2, 3-ジメチルコハク酸、無水2, 2-ジメチルコハク酸、無水エチルコハク酸、無水ドデセニルコハク酸、無水ノネニルコハク酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水2, 3-ジメチルマレイン酸、無水2-クロロマレイン酸、無水2, 3-ジクロロマレイン酸、無水ブromoマレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水シスアコット酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸および5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカ

ルボン酸無水物などの二塩基酸無水物、無水トリメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸等の多塩基酸無水物などが使用できる。これらの内、上記の二塩基酸無水物が好ましく、特に無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

それぞれを順次反応させて、変性ポリスチレン樹脂を得るが、それらを反応させる比率は、一般式(I)の繰返し単位を有する高分子重合体の水酸基1当量に対して、同一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物0.5~1.2当量、好ましくは、0.8~1.1当量であり、多塩基酸無水物0.1~1.1当量、好ましくは、0.3~1.0当量である。同一分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が0.5当量未満では感度が低下し、1.2当量を超えると粘着性の問題が生ずる。また、多塩基酸無水物が0.1当量未満では、現像性の低下、樹脂のゲル化が起こり、1.1当量を超えると粘着性や、結晶の析出等の問題が生ず

る。

これらの変性ポリスチレン樹脂は単独で、または2種以上混合して用いてもよく、液状感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、10~60重量部が好ましく、特に20~50重量部用いることが好ましい。10重量部未満では現像性、硬化膜の強度が低下し、60重量部を超えると液粘度が高くなり、作業性が低下する。

本発明に用いられる少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、まず1価または多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステルが挙げられる。

1価または多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエステルにおける1価アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、n-デカノール、ウンデカノール、セ

チルアルコール、ステアリルアルコール、メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、ブトキシエチルアルコール、ポリエチレングリコールモノメチルアルコール、ポリエチレングリコールモノエチルアルコール、2-ヒドロキシ-3-クロロプロパン、ジメチルアミノアルコール、ジエチルアミノアルコール、グリシドール、2-トリメトキシシリルエタノール、エチレンクロロヒドリン、エチレンブromヒドリン、2, 3-ジブromプロパノール、アリルアルコール、オレイルアルコール、エポキシステアリルアルコール、フェノール、ナフトール等が挙げられる。また多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 10-デカンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-n-ブチル-2-エチルプロパ

ンジオール、シクロヘブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-シクロヘキセン-1, 1-ジエタノール、ポリエチレングリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、ポリプロピレングリコール(ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等)、ポリスチレンオキシドグリコール、ポリテトラヒドロフラングリコール、キシリレンジオール、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、3-クロル-1, 2-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジフェニル-1, 3-プロパンジオール、デカリンジオール、1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、ヒドロ

キシベンジルアルコール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1-フェニル-1, 2-エタンジオール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-キシレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジオール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1'-ビ-2-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、1, 1'-メチレン-ジ-2-ナフトール、ビフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、ピロガロール、 $\alpha$ -(1-アミノエチル)-p-ヒドロキシベンジルアルコール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、N-(3-アミノプロピル

)-ジエタノールアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ウレア、1, 2-ビス(4-ピリジル)-1, 2-エタンジオール、N-n-ブチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、3-ピペリジン-1, 2-プロパンジオール、2-(2-ピリジル)-1, 3-プロパンジオール、 $\alpha$ -(1-アミノエチル)-p-ヒドロキシベンジルアルコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、グルコース、 $\alpha$ -マンニトール、ブタントリオール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、1, 2, 4-ベンゼントリオール、トリエタノールアミン、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール等が挙げられる。これらの1価または多価アルコールのアクリル酸またはメタクリル酸のエス

テルのうち、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ソルビトールヘキサメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレ

ート、ソルビトールペンタメタクリレート等が好ましい。

また、モノアミンもしくはポリアミンのアクリルアミドまたはメタクリルアミドも使用することができる。ここにおけるモノアミンとしては、例えばエチルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、9-アミノデカリン等のモノアルキルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、ベンジルアミン等のモノアルケニルアミン、およびアニリン、トルイジン、p-アミノスチレン等の芳香族アミンが挙げられる。またポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ヘキサメチレンビス(2-アミノプロピル)アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ポリエチレンポリアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、N, N'-ビス(2-アミノ

エチル) - 1, 3-プロパンジアミン、N, N' -  
-ビス (3-アミノプロピル) - 1, 4-ブタン  
ジアミン、N, N' -ビス (3-アミノプロピル)  
) エチレンジアミン、N, N' -ビス (3-アミ  
ノプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、1,  
3-シクロヘキサビス (メチルアミン)、フェ  
ニレンジアミン、キシリレンジアミン、 $\beta$ - (4  
-アミノフェニル) エチルアミン、ジアミノトル  
エン、ジアミノアントラセン、ジアミノナフタレ  
ン、ジアミノステレン、メチレンジアニリン、2  
, 4-ビス (4-アミノベンジル) アニリン、ア  
ミノフェニルエーテル等が挙げられる。

さらに、アリル化合物、例えばギ酸、酢酸、ブ  
ロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、安息香酸、クロ  
ル安息香酸、マロン酸、シュウ酸、グルタル酸、  
アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル  
酸、ヘキサヒドロフタル酸、クロレンド酸および  
トリメリット酸等のモノまたはポリカルボン酸の  
モノまたはポリアリルエステル、ベンゼンジスル  
ホン酸、ナフタレンジスルホン酸等のモノまたは

ポリスルホン酸のモノまたはポリアリルエステル  
、ジアリルアミン、N, N' -ジアリルシュウ酸  
ジアミド、1, 3-ジアリル尿素、ジアリルエー  
テル、トリアリルイソシアヌレート等も用いるこ  
とができる。

また、例えばジビニルベンゼン、p-アリルス  
チレン、p-イソビロベニルスチレン、ジビニル  
スルホン、エチレングリコールジビニルエーテル  
、グリセロールトリビニルエーテル、ジビニルス  
フシネート、ジビニルフタレート、ジビニルテレ  
フタレート等のポリビニル化合物、2-ヒドロキ  
シー-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチ  
ルアンモニウムクロリド、メタクリロイルオキシ  
フェニルトリメチルアンモニウムクロリド等のイ  
オン性基を有するアクリル酸またはメタクリル酸  
のエステル化合物も用いることができる。

さらに、市販の重合性モノマーまたはオリゴマ  
ー、例えば東亜合成化学工業社製アロニックスM  
5700、M6100、M8030、M152、  
M205、M215、M315、M325等のア

クリレート系モノマー、新中村化学工業社製のN  
KエステルABPE-4、U-4HA、CB-1  
、CBX-1、日本化薬社製KAYARAD R  
604、DPCA-30、D<sup>PC</sup>~~CP~~<sup>0</sup>EA-6等、KA  
YAMAR PM-1、PM-2、サンノブコ社  
製フォトマー4061、5007等のアクリレー  
トまたはメタクリレート系モノマー、昭和高分子  
社製リポキシVR60、VR90、SP1509  
等のエポキシアクリレート、同社製スピラックE  
-4000X、U3000等のスピロアセタール  
構造とアクリル基またはメタクリル基とを有する  
スピラン樹脂等も用いることができる。

これらの化合物は単独で、または2種以上混合  
して用いてもよく、液状感光性樹脂組成物の固形  
分100重量部に対して、1~40重量部が好ま  
しく、特に2~30重量部用いることが好ましい  
。1重量部未満では感度が低下し、40重量部を  
越えると硬化膜の電気的特性、機械的特性が低下  
する。

本発明に用いられる少なくとも1個のエポキシ

基を有する化合物としては、例えばブチルグリシ  
ジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、デ  
シルグリシジルエーテル、アリールグリシジルエ  
ーテル、フェニルグリシジルエーテル等の炭素数  
2~20のアルコールのグリシジルエーテル類、  
ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、  
ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル  
、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブ  
ロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオ  
ペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,  
6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジ  
ブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエー  
テル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ト  
リメチロールプロパントリグリシジルエーテル、  
ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ポリ  
グリセロールポリグリシジルエーテル等の、ポリ  
オールのポリグリシジルエーテル類、2, 6-ジ  
グリシジルフェニルグリシジルエーテル、2, 6  
, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェ  
ニルジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型



エポキシ樹脂、水素添加型ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水素添加型ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水素添加型ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂および臭素化エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペイト、アリサイクリックジエポキシアジペートおよびビニルシクロヘキサジエポキシサイド等の環式脂肪族エポキシ化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロキシフタル酸ジグリシジルエステル、ソルビン酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステルおよびリノレイン酸グリシジルエステル等の不飽和酸グリシジルエステル類、ブチルグリシジルエステル、オクチルグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエス

テルおよびダイマー酸グリシジルエステル等のアルキルカルボン酸グリシジルエステル類および安息香酸グリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステルおよびジグリシジル*p*-オキシ安息香酸等の芳香族カルボン酸グリシジルエステル類等のグリシジルエステル型エポキシ化合物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミン、ジグリシジルトリブロムアニリンおよびテトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサンのグリシジリアルミン型エポキシ化合物、ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントインおよびトリグリシジリソシアヌレート等の複素環式エポキシ化合物等が挙げられる。これらの内、2, 6, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ化合物が好まし

い。

これらのエポキシ化合物は単独または2種以上混合して用いてもよく、液状感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、1~40重量部が好ましく、特に5~30重量部使用することが好ましい。1重量部未満では硬化膜の強度、耐薬品性、電気的特性が不足し、40重量部を越えると液の安定性が低下する。

本発明に用いられる光重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチル等の $\alpha$ -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-1-スルホン酸、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセト

フェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシアセトキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、2-メチル-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノー-1-プロパノン等のアセトフェノン類およびアントラキノン、1, 4-ナフトキノン等のキノン類、フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド等の過酸化物などが挙げられる。

これらの光重合開始剤は単独または2種以上混合して用いてもよく、液状感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、特に0.2~10重量部使用することが好ましい。0.1重量部未満では感度が低下し、20重量部を越えると結晶の析出、下部の硬化不足等が起こる。

エポキシ基を熱反応させる熱硬化性触媒としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントラ

ミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン（ジプロピルトリアミン）、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、1, 3, 6-トリスアミノメチルヘキサン等のポリアミン類、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等のポリメチレンジアミン類、メンセンジアミン、イソフエロレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンおよびN-アミノエチルピペラジン等の脂環族ポリアミン類等の脂肪族第一アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノフェニルメタン、ジアミノフェニルスルホンおよび芳香族ジアミン共融混合物等の芳香族第一アミン類、ポリアミンエポキシ樹脂アダクト、ポリアミン-エチレンオキシドアダクト、ポリアミン-プロピレンオキシドアダクト、シアノエチル化ポリアミン、ケトイミン等の変性アミン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン等の第二アミン、および、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6

ゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-〔2-メチルイミダゾリル（1）〕-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2-エチル-4-メチルイミダゾリル（1）〕-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-〔2-ウンデシルイミダゾリル（1）〕-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ

ートリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三アミン等のアミン化合物類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリントリス（アンヒドロトリメリテート）、無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等の脂肪族酸無水物、および、クロレンド酸無水物、テトラプロモ無水フタル酸等のハロゲン化酸無水物等の酸無水物類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダ

シアノエトキシメチル）イミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム・クロライドおよび1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウム・クロライド等のイミダゾール化合物類、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾール型フェノール樹脂、レゾルシノール型フェノール樹脂およびポリビニルフェノール等のフェノール類、三フッ化ホウ素-アミン錯体、五フッ化ホウ素-アミン錯体および五フッ化ヒ素-アミン錯体等のルイス酸-アミン錯体類、ジシアンジアミド、o-トリルビグアニド、フェニルビグアニドおよび $\alpha$ -2, 5-ジメチルビグアニド等のジシアンジアミド誘導体、コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジドおよびp-オキシ安息香酸ヒドラジド等の有機酸ヒドラジド類、ジアミノマレオニトリルおよびベンジルジアミノマレオニトリル等のジアミノマレオニトリル誘導体、メラミンおよびN, N-ジアリルメラミン等のメラミン誘導体、アミンイミド誘導体、ポリメルカプタン類等の公知のエポキシ

硬化促進剤を用いることができる。

これらの熱硬化性樹脂は単独または2種以上混合して用いてもよく、液状感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましく、特に0.05~5重量部使用することが好ましい。0.01重量部未満では硬化膜の強度が不足し、10重量部を越えると結晶の析出、液の安定性の低下が起こる。

本発明に用いられる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート等の酢酸エステル類などがある。

これらの有機溶剤は、液状感光性樹脂組成物100重量部に対して、10~50重量部が好ましく、特に20~40重量部使用することが好ましい。

粘着付与剤または密着促進剤としては、例えばアルキルフェノール／ホルムアルデヒドノボラック樹脂、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリイソブチレン、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、アクリル樹脂系粘着剤、芳香族系、脂肪族系または脂環族系の石油樹脂等が挙げられる。

粘着付与剤または密着促進剤の添加により、光硬化後の感光性樹脂の基板との密着性が高まり、特に、銅印刷配線板および半田印刷配線板に使用する際にその効果が大きく発揮される。

分散剤は液状感光性組成物の分散性、保存安定性等を向上させるために使用される。可塑剤、垂れ防止剤、レベリング剤および消泡剤の配合の必要性は、液状感光性樹脂組成物の使用方法、すなわち液状感光性樹脂組成物の塗膜の作成方法に依存し、使用する種類と量は適宜選択される。

これらの補助的添加剤は、単一の化合物が一種

。10重量部未満では液粘度が高く、50重量部を越えると液粘度が低く、いずれも作業性が低下する。

本発明の液状感光性樹脂組成物には、乾燥時の重合防止のために熱重合防止剤を配合することが好ましい。熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカチコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール、ピロガロール等の芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン等のキノン類、ナフチルアミン、ピリジン、p-トルイジン、フェノチアジン等のアミン類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩またはアンモニウム塩、フロラニール、ニトロベンゼン等が挙げられる。

さらに、本発明の液状感光性樹脂組成物には、粘着付与剤、密着促進剤、分散剤、可塑剤、垂れ防止剤、レベリング剤、消泡剤、難燃化剤、光沢剤、着色剤等の補助的添加剤を必要に応じて配合してもよい。

類の性質（分散性、可塑性、垂れ防止性、レベリング性または消泡性）を示すのみではなく、複数の添加効果を示すことがある。例えば、分散剤は、液状感光性樹脂組成物の可塑剤、レベリング剤および消泡剤としても働くことがあり、また分散剤、垂れ防止剤、レベリング剤および消泡剤は、光硬化後の感光性樹脂組成物の光沢性にも効果を示し、光沢剤として働くこともある。

分散剤としては、例えばフッ素含有高分子化合物、界面活性剤、改質レシチン、非シリコン系の長鎖カルボン酸アミン塩、有機モントモリライトなどが用いられる。

可塑剤としては、例えばエチレングリコールジフタレート、ジエチレングリコールジフタレート、エチレングリコールジカプリン酸エステル、ジエチレングリコールジカプリン酸エステル等のグリコールエステル類、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジアリルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、トリ

フェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル類、ジエチルマレート、ジブチルアジベート、クエン酸トリエチル、ラウリル酸エチル等が用いられる。

垂れ防止剤としては、例えばタルク、マイカ、二酸化ケイ素、二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム等の無機質の微粉末が用いられる。

着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄などの無機顔料、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料等の有機染料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系またはアゾ系有機顔料が用いられる。

また難燃化剤としては、例えば三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機系難燃化剤、テトラ<sup>ラ</sup>ブロモビスフェノールA、

スクリーン印刷法等が好ましい。

本発明の液状感光性樹脂組成物は、熱および光のいずれを用いても硬化することができ、特にホトレジストとして用いる際には、活性光線を照射する前に、塗膜を加熱硬化して塗膜表面の粘着性を消失させる。この際の加熱硬化の条件は、例えば70～120℃で5～30分が好ましい。このように加熱硬化する結果、非粘着性となり、硬化塗膜にパターンマスクを密着させて露光することが可能となる。

本発明の液状感光性樹脂組成物の光硬化に用いられる露光光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプおよびレーザー光線等が挙げられるが、300nm～400nm付近の紫外線を放射する高圧水銀灯、超高圧水銀灯またはメタルハライドランプを光源とした露光装置を用いることが好ましい。

本発明の液状感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液により現像することができる。現像液として

塩素化パラフィン、パークロロベンタシクロデカン、テトラブロモベンゼン、塩素化ジフェニル等のハロゲン系難燃化剤、および塩化ホスフェート、トリクレジルホスフェート、リン酸アンモニウム等のリン系難燃化剤が用いられる。

このようにして得られる本発明の液状感光性樹脂組成物を用いて画像を形成するに際しては、この液状感光性樹脂組成物を基板に塗布後、加熱硬化して表面を非粘着性とし、次いで硬化塗膜にパターンマスクを密着させて露光しアルカリ性水溶液により現像し、未硬化膜を溶出し、画像を得る。

本発明の液状感光性樹脂組成物を基板上に塗布する方法としては、たとえば、スプレー法、ディップ法、はけ塗り法、ローラー塗装法、フローコーター法、カーテンコート法、スクリーン印刷法等が挙げられ、特に印刷配線板や薄膜金属等に塗布するには、ローラー塗装法、カーテンコート法

は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、アンモニア等の0.1～10重量%の水溶液を用いることができるが、しかし場合によっては、アミン類、例えばブチルアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アリルアミン等の1級アミン、ジエチルアミン、ベンジルエチルアミン等の2級アミン、トリエチルアミン等の3級アミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-1,3-プロパンジオール等のヒドロキシルアミン、モルホリン、ピリジン、ピペラジン、ピペリジン等の環状アミン、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、前記アミンの硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸塩等の塩基性塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の4級アンモニウム塩ヒドロキシド等を使用することもできる。

また、本発明の液状感光性樹脂組成物は、画像

形成後、必要に応じて加熱処理により後硬化することによって、耐熱性のより向上した硬化膜とすることもできる。この際の条件は、例えば、120～170℃で10～60分が好ましい。

露光前の硬化および画像形成後の後硬化における加熱処理は、熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉など加熱装置をもちいることが出来る。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。なお、他にことわりのない限り「部」は「重量部」を表す。

(合成例-1)

レジンML (丸善石油製 ポリ(4-ビニルフェノール)) 100部、グリシジルメタクリレート116部、フェノチアジン0.15部をカルビトールアセテート144部に溶解し、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド1.9部を加え、80℃で12時間攪拌する。

この反応物に、テトラヒドロ無水フタル酸120.2部を加え、80℃で4時間攪拌することに

部を78.4部に、テトラヒドロ無水フタル酸70.4部を無水コハク酸46.2部に変更する他は合成例-3と同様にして重合性樹脂4を得た。

(実施例-1)

<成分 M>

合成例-1で得た変性ポリスチレン樹脂1	350部
フローレン「AC-300」	15部
(共栄社油脂化学工業(株)製の消泡剤)	
フタロシアニン・グリーン	2.5部
イルガキュア907	27.5部
(チバガイギー社製の光重合開始剤)	
シリカ	5部
硫酸バリウム	90部
1-ベンジル-2-メチルイミダゾール	10部

成分 M 合計 500部

より、変性ポリスチレン樹脂1を得た。

(合成例-2)

合成例-1のカルビトールアセテート144部を127部に、テトラヒドロ無水フタル酸120.2部を無水コハク酸79部に変更する他は合成例-1と同様にして変性ポリスチレン樹脂2を得た。

(合成例-3)

エピクロンN-673 (大日本インキ製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量210) 100部、アクリル酸35.7部、ハイドロキノ0.07部をカルビトールアセテート88.8部に溶解し、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド1.07部を加え、80℃で12時間攪拌する。

この反応物に、テトラヒドロ無水フタル酸70.4部を加え、80℃で4時間攪拌することにより、重合性樹脂3を得た。

(合成例-4)

合成例-3のカルビトールアセテート88.8

<成分 N>

トリグリシジル	100部
イソシアメレート	
ジベンタエリスリトール	36部
ヘキサアクリレート	
タルク	14部
セロソルブアセテート	50部

成分 N 合計 200部

上記成分M、Nを、それぞれ別々にロールミルにより混練してインキを調整した。

次いで、成分Mと成分Nを混練し、液状感光性樹脂組成物を得た。

(比較例-1)

実施例-1の変性ポリスチレン樹脂1の代わりに、合成例-3で得た重合性樹脂3を用いる他は実施例-1と同様にして、液状感光性樹脂組成物を得た。

(実施例-2)

実施例-1の変性ポリスチレン樹脂1の代わり

に、合成例-2で得た変性ポリスチレン樹脂2を用いる他は実施例-1と同様にして、液状感光性樹脂組成物を得た。

(比較例-2)

実施例-1の変性ポリスチレン樹脂1の代わりに、合成例-4で得た重合性樹脂4を用いる他は実施例-1と同様にして、液状感光性樹脂組成物を得た。

これらの液状感光性樹脂組成物の性能を、以下の方法により、評価した結果を表-1に示す。

#### ①、塗膜の形成

銅張積層板を、研磨、洗浄、水分除去により前処理を行う。前処理した銅張積層板上に各種条件で調整した液状感光性樹脂組成物をスクリーン印刷法により全面に塗布し、熱風循環式乾燥炉中において70℃で30分間乾燥し、塗膜を得た。

#### ②、現像性の評価

下記の条件にて塗膜を現像し、塗膜が溶解する時間を測定した。

現像液・・・1%炭酸ナトリウム水溶液

面銅張積層板を用いた以外は、鉛筆硬度の評価方法と同様に、露光・現像・後硬化を行い、JIS Z 3197に従って、絶縁抵抗を、アドバンテスト(株)製の「TR-8601」を用いて、DC500V印加後、1分での抵抗値を調べた。

#### ⑦、耐溶剤性の評価

絶縁抵抗の評価と同様に、露光・現像・後硬化を行い、試料を1,1,1-トリクロロエタン中に、20℃で1時間浸漬させたのち、塗膜の状態と密着性を総合的に判定した。

#### ⑧、耐酸性の評価

耐溶剤性と同様に、露光・現像・後硬化を行い、試料を10vol%の硫酸水溶液中に、20℃で30分間浸漬させたのち、塗膜の状態と密着性を総合的に判定した。

(発明の効果)

上記の実施例から明らかなように、本発明の液状感光性樹脂組成物は、印刷配線板に塗布後、加熱による乾燥により塗膜表面の粘着性をなくしパターンマスクを密着させて露光することができ、

液温度・・・25℃  
スプレー圧・・・1.8Kg/cm<sup>2</sup>

#### ③、感度の評価

露度の段差0.15(ΔlogE)の階段ウェッジを塗膜に密着させ、5KW超高压水銀灯で1000mj/cm<sup>2</sup>露光し、塗膜が溶解する時間の2倍の時間で現像してウェッジに対応する陰画像を得、画像が完全に溶出した段数(クリア段数)を調べた。

#### ④、鉛筆硬度の評価

クリア段数が12段になる露光量でベタ露光し、③と同様に現像した後、熱風乾燥炉中において140℃で50分間後硬化し、JIS K 5400 6-14に準じて測定した。

#### ⑤、密着性の評価

鉛筆硬度の評価と同様に、露光・現像・後硬化を行い、JIS K 5400 6-15に準じて、着盤目試験を行った。

#### ⑥、絶縁抵抗の評価

IPC-B-25テストパターンを形成した両

表-1、感光性樹脂組成物の性能一覧表

No.	露光生	現像生	密着性	絶縁抵抗	耐溶剤性	耐酸性
実施例 1	8秒	○	100/100	6.3×10 <sup>12</sup>	5H	14段
比較例 1	10秒	○	100/100	2.7×10 <sup>12</sup>	5H	10段
実施例 2	7秒	○	100/100	7.0×10 <sup>12</sup>	5H	13段
比較例 2	3秒	×	100/100	1.5×10 <sup>12</sup>	6H	13段

高感度であり、アルカリ性水溶液により現像が可能である。

さらに、現像後、熱硬化により電気特性、機械的特性および耐薬品性に優れた組成物であり、印刷配線板の永久保護マスクとして使用可能な液状感光性樹脂組成物である。

特許出願人      富士写真フイルム株式会社